

# GPC-GC-MS/MS 法测定奶粉中有机氯农药含量

GCMS-163

**摘要：** 本文利用岛津公司在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 GPC-GC-MS/MS 测定奶粉中有机氯农药残留含量。在 1~50  $\mu\text{g/L}$  标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数  $r$  大于 0.9997；重复性良好，1  $\mu\text{g/L}$  标准溶液连续 5 针进样，峰面积 RSD 均小于 5.46%。该方法可用奶粉中有机氯农药残留的快速定性定量测定。

**关键词：** 在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 GPC-GC-MS/MS 奶粉 有机氯农药残留

有机氯农药在上世纪 50 年代至 80 年代应用广泛，因其不易被物理、化学和微生物等因素的作用而降解，属于持久性有机污染物，可以在环境中长期存留，且可以通过食物链蓄积和逐级传递，进入有机体的脂肪组织，当积累到一定浓度，会干扰人体正常的内分泌功能，导致各种内分泌疾病和异常。

现行国标《GB/T 23210-2008 牛奶和奶粉中 511 种农药及相关化学品残留量的测定》中对奶粉的方法检出限为 4.2  $\mu\text{g/kg}$ ~2.0  $\text{mg/kg}$ 。现行出入境检验检疫行业标

准《SN/T 3036-2011 出口乳及乳制品中多种有机氯农药残留量的测定》中对奶粉的方法检出限为 0.8  $\mu\text{g/kg}$ 。

乳制品中因含脂肪成分，分析时需要复杂的净化过程，采用 GPC 系统可以对乳制品进行在线净化，有效的简化样品前处理过程；同时结合 GC-MS/MS 的 MRM 采集方法，可以减少基质干扰，降低检出限。本文采用二者联用，为奶粉中有机氯农药残留检测提供了一种简单可靠的分析方法。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 (GPC-GC-MS/MS)

### 1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200 (2.1 mm  $\times$  150 mm)

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样量：10  $\mu\text{L}$

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5 m  $\times$  0.53 mm

预柱：Rtx-5 MS, 5 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

分析柱：Rtx-5 MS, 25 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：82 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$  (7.75 min)

PTV 进样口温度程序：120 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_

100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_250 $^{\circ}\text{C}$  (33.7 min)

进样口压力程序：120 kPa(0 min)\_100 kPa/min\_

180 kPa(4.4 min)\_(-49.8 kPa/min)\_

120 kPa (33.8 min)

隔垫吹扫程序：5.0 mL/min\_(-10 mL/min)\_

0 mL/min(6 min)\_10 mL/min\_5 mL/min(5 min)

不分流进样时间：7 min；

溶剂切割时间：9.7 min

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM，采集条件见表 1

### 1.3 样品制备

样品前处理流程图如图 1 所示。

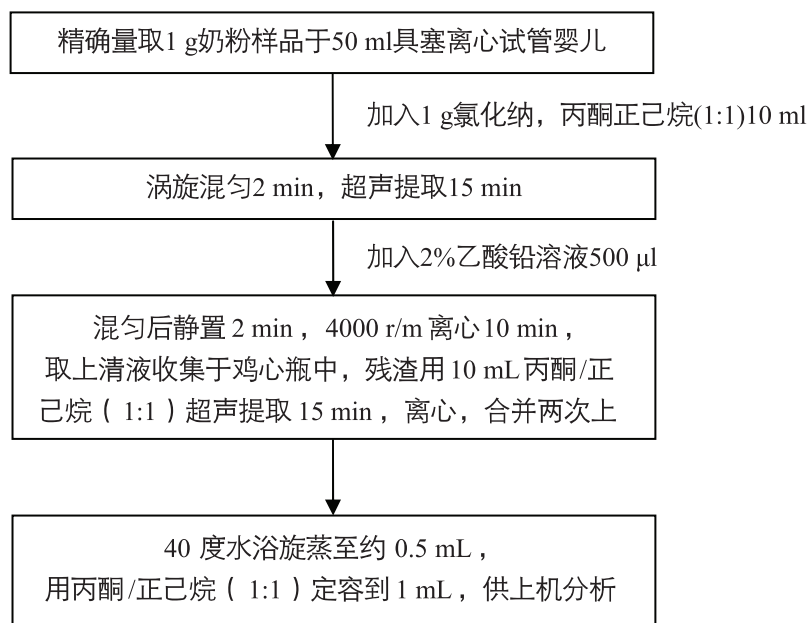


图1 样品前处理流程图

表1 农药组分保留时间及MRM参数

No.	名称	英文名称	CAS	保留时间	定量离子对(CE)	定性离子对(CE)
1	α-六六六	alpha-HCH	319-84-6	18.296	219>183(8)	219>145(18)
2	β-六六六	beta-HCH	319-85-7	19.037	219>183(8)	219>147(20)
3	γ-六六六	gamma-HCH (Lindane)	58-89-9	19.247	219>183(8)	219>147(20)
4	δ-六六六	delta-HCH	319-86-8	20.077	219>183(10)	219>145(22)
5	七氯	heptachlor	76-44-8	21.224	272>237(20)	272>117(32)
6	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	22.178	263>193(28)	263>203(26)
7	环氧七氯	Heptachlor epoxide	1024-57-3	23.216	353>263(14)	353>282(12)
8	反-氯丹	trans-Chlordane	5103-74-2	23.832	373>337(10)	373>143(26)
9	顺-氯丹	cis-Chlorden	5103-71-9	24.162	373>266(22)	373>337(6)
10	α-硫丹	alpha-Endosulfan	959-98-8	24.171	339>160(18)	339>267(4)
11	p,p'-DDE	p,p'-DDE	72-55-9	24.742	246>176(28)	246>211(22)
12	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	24.869	277>241(8)	277>170(38)
13	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	25.403	263>191(30)	263>193(28)
14	β-硫丹	beta-Endosulfan	33213-65-9	25.691	339>267(8)	339>160(16)
15	p,p'-DDD	p,p'-DDD	72-54-8	25.812	235>165(24)	235>199(14)
16	异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	7421-93-4	26.057	345>317(10)	347>319(10)
17	硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	1031-07-8	26.65	387>289(10)	387>253(16)
18	p,p'-DDT	p,p'-DDT	50-29-3	26.751	235>165(22)	235>199(14)
19	异狄氏剂酮	Endrin ketone	53494-70-5	27.832	315>279(10)	317>281(10)
20	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	72-43-5	28.132	227>169(24)	227>212(14)

## 结果讨论

### 2.1 标准谱图

20 种有机氯农药混标溶液 MRM 图如图 2 所示。

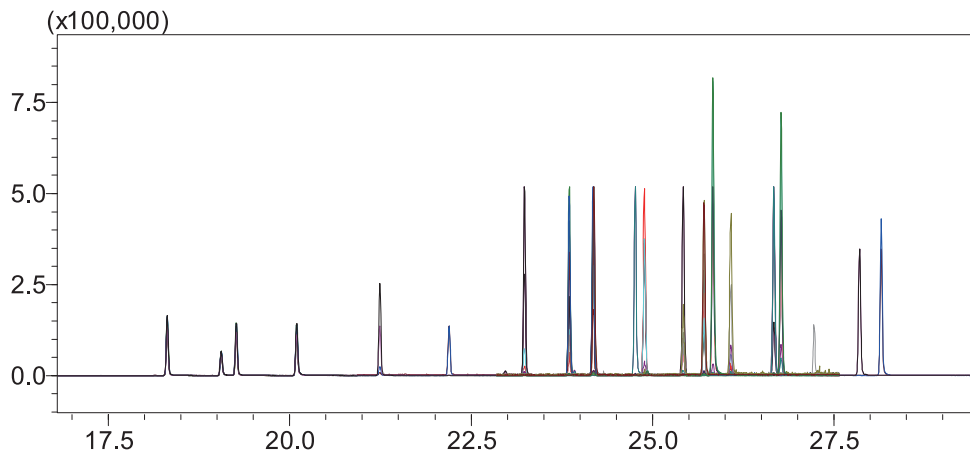
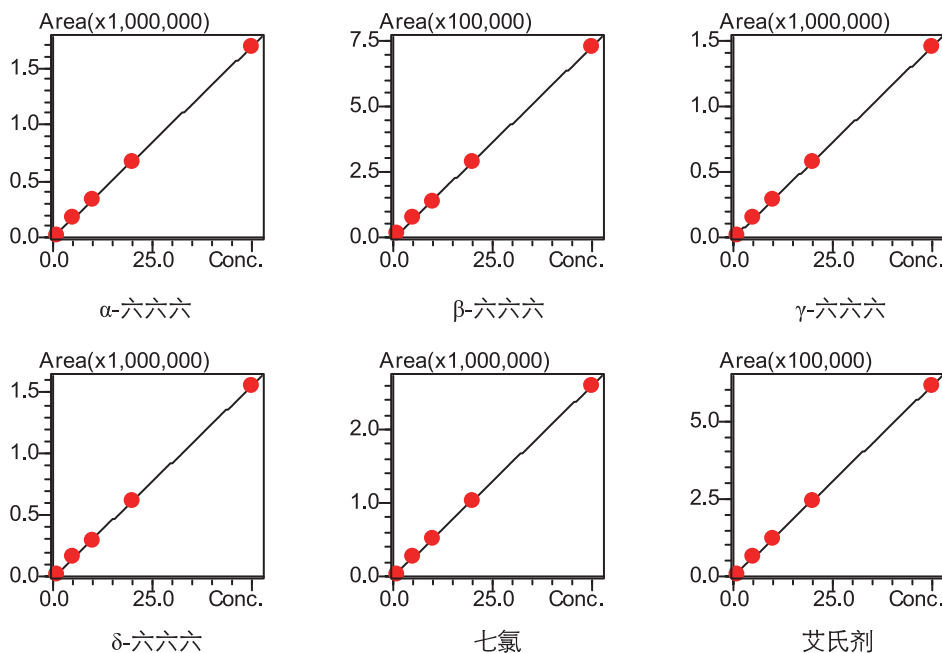


图2 有机氯农药混标MRM图(10 μg/L)

### 2.2 标准曲线

使用丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V) 配制农药混合标准系列, 浓度分别为 1、5、10、20、50 μg/L, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 制作标准曲线。因篇幅所限, 部分农药组分标准曲线如下所示, 各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



### 2.3 检出限及重复性

根据 1 μg/L 标准溶液数据, 计算仪器检出限 (3 倍噪声计算)。因篇幅所限, 部分农药组分 (1 μg/L) MRM 图如下所示。各组分检出限见表 2, 且面积重复性良好。

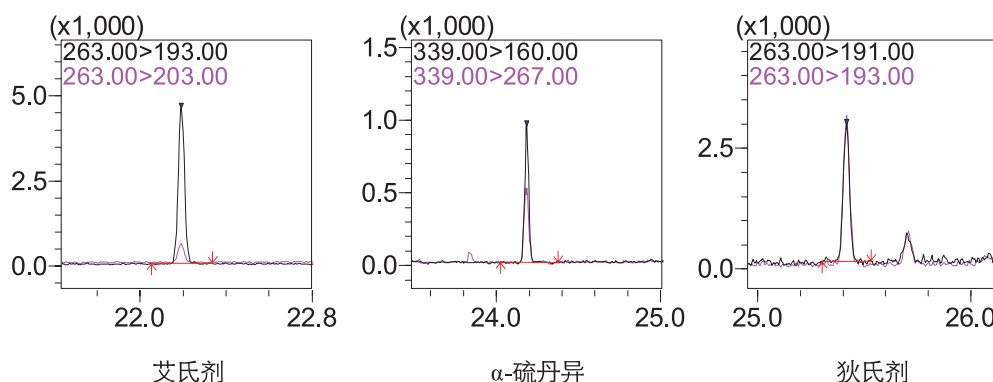


表2 各组分检出限及面积重复性(n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 (μg/L)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 (μg/L)	%RSD
1	α-六六六	0.9999	0.002	2.67	11	p,p'-DDE	0.9999	0.002	2.14
2	β-六六六	0.9999	0.005	3.59	12	狄氏剂	0.9999	0.010	3.90
3	γ-六六六	0.9999	0.002	4.10	13	异狄氏剂	0.9998	0.106	3.72
4	δ-六六六	0.9999	0.003	2.25	14	β-硫丹	0.9999	0.072	3.98
5	七氯	0.9999	0.001	3.13	15	p,p'-DDD	0.9999	0.003	3.26
6	艾氏剂	0.9999	0.014	3.01	16	异狄氏剂醛	0.9998	0.098	4.37
7	环氧七氯	0.9999	0.008	4.77	17	硫丹硫酸盐	0.9999	0.020	3.29
8	反-氯丹	0.9999	0.010	4.90	18	p,p'-DDT	0.9998	0.004	3.40
9	顺-氯丹	0.9999	0.003	3.68	19	异狄氏剂酮	0.9999	0.009	2.44
10	α-硫丹	0.9997	0.026	5.46	20	甲氧滴滴涕	0.9998	0.004	3.99

#### 2.4 回收率

将有机氯农药混标溶液添加到奶粉样品中（市售某品牌奶粉），按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 2.5 μg/kg，平行制样 3 次，回收率结果见表 3。

表3 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	检测结果 (μg/kg)	回收率(%)			平均值 (%)	RSD% (n=3)
			1	2	3		
1	α-六六六	N.D	73.23	75.00	74.03	74.09	1.20
2	β-六六六	N.D	91.85	94.61	92.75	93.07	1.51
3	γ-六六六	N.D	78.79	79.12	79.82	79.24	0.66
4	δ-六六六	N.D	82.94	84.54	83.63	83.70	0.96
5	七氯	N.D	75.43	76.85	75.61	75.96	1.02
6	艾氏剂	N.D	73.74	75.51	74.86	74.70	1.20
7	环氧七氯	N.D	76.36	77.08	76.30	76.58	0.57
8	反-氯丹	N.D	74.84	77.36	71.26	74.49	4.12
9	顺-氯丹	N.D	74.55	75.32	70.84	73.57	3.26
10	α-硫丹	N.D	76.38	75.34	66.39	72.71	7.56

11	p,p'-DDE	N.D	77.90	77.89	80.43	78.74	1.86
12	狄氏剂	N.D	74.49	71.53	72.06	72.69	2.17
13	异狄氏剂	N.D	81.08	76.51	77.28	78.29	3.12
14	β-硫丹	N.D	79.39	73.44	72.17	75.00	5.14
15	p,p'-DDD	N.D	81.22	81.18	82.91	81.77	1.21
16	异狄氏剂醛	N.D	36.26	34.45	41.02	37.24	9.11
17	硫丹硫酸盐	N.D	74.62	74.69	77.52	75.61	2.18
18	p,p'-DDT	N.D	70.81	70.61	74.32	71.91	2.91
19	异狄氏剂酮	N.D	74.07	71.17	80.02	75.09	6.02
20	甲氧滴滴涕	N.D	72.87	72.29	74.49	73.22	1.55

## 结论

采用岛津公司在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪（GPC-GC-MS/MS）对奶粉中有机氯农药残留进行定性定量分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，在 2.5 μg/kg 的加标浓度下，大部分农药的回收率在 71.91~93.07% 之间，本方法可以用于奶粉中有机氯农药的定性定量检测。